

BEST AVAILABLE COPY
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-083743

(43)Date of publication of application : 22.03.2002

(51)Int.Cl.

H01G 9/035

H01G 9/00

(21)Application number : 2000-272155 (71)Applicant : NIPPON CHEMICON CORP

(22)Date of filing : 07.09.2000 (72)Inventor : TAMAMITSU KENJI

OZAWA TADASHI

SAKAKURA MASARO

ITO HISATOMI

TSUJI TATSUNORI

(54) ALUMINUM ELECTROLYTIC CAPACITOR, ELECTROLYTIC SOLUTION FOR THE SAME AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aluminium electrolytic capacitor, whose left-standing characteristic is proper, an electrolytic solution used for it, and to provide the manufacturing method.

SOLUTION: Since the aluminum electrolytic capacitor includes a combination, where phosphoric acid ions are connected to water-soluble complex constituted of tannin and aluminum in a capacitor element with solvent which is mainly constituted of water and at least one type in adipic acid or the salt, it has a low impedance characteristic. Then, an appropriate quantity of phosphoric acid ions in electrolyte solution can be kept for a long time. Thus, the left-standing characteristic of the aluminum electrolytic capacitor is improved by suppressing the deterioration of electrode foil after it is left-standing. The initial electrostatic capacity is also improved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-83743

(P2002-83743A)

(43) 公開日 平成14年3月22日 (2002.3.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース(参考)
H 0 1 G 9/035		H 0 1 G 9/02	3 1 1
9/00		9/24	A

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-272155(P2000-272155)

(22) 出願日 平成12年9月7日 (2000.9.7)

(71) 出願人 000228578

日本ケミコン株式会社

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

(72) 発明者 玉光 賢次

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

日本ケミコン株式会社内

(72) 発明者 小澤 正

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

日本ケミコン株式会社内

(72) 発明者 坂倉 正郎

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

日本ケミコン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミ電解コンデンサ、及びそれに用いるアルミ電解コンデンサ用電解液とその製造方法。

(57) 【要約】

【課題】 放置特性の良好なアルミ電解コンデンサ、及びそれに用いるアルミ電解コンデンサ用電解液とその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明のアルミ電解コンデンサは、タンニン等とアルミニウムとからなる水溶性の錯体にリン酸イオンが結合した結合体を、水を主成分とする溶媒とアジピン酸またはその塩の少なくとも一種とともに、コンデンサ素子内に含有しているの、低インピーダンス特性を有し、さらに、電解液中のリン酸イオンを長時間にわたって適正量に保つことができるので、放置後の電極箔の劣化を抑制することによって、アルミ電解コンデンサの放置特性が向上する。また、初期の静電容量が向上する。

(2)

特開2002-83743

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 タンニンおよび／またはタンニンの分解生成物とアルミニウムとからなる水溶性の錯体にリン酸イオンが結合した錯合体を、水を主成分とする溶媒とアジピン酸またはその塩の少なくとも一種とともに、コンデンサ素子内に含有するアルミ電解コンデンサ。

【請求項2】 前記錯合体が、水を主成分とする溶媒にアジピン酸またはその塩の少なくとも一種を溶解し、タンニンおよび／またはタンニンの分解生成物と水溶液中でリン酸イオンを生成する化合物とを添加した電解液を、アルミニウムからなる電極箔を巻回したコンデンサ素子に含浸して生成されるアルミ電解コンデンサ。

【請求項3】 前記の水溶液中でリン酸イオンを生成する化合物が、一般式(化1)で示されるリン化合物又はこれらの塩もしくはこれらの錯合体又はこれらの錯合体の塩である請求項2記載のアルミ電解コンデンサ。

【請求項4】 水を主成分とする溶媒にアジピン酸またはその塩の少なくとも一種を溶解した電解液であって、タンニンおよび／またはタンニンの分解生成物とアルミニウムとからなる水溶性の錯体にリン酸イオンが結合した錯合体を含有するアルミ電解コンデンサ用電解液。

【請求項5】 溶媒中の水の含有率が35～100wt％である、請求項1記載のアルミ電解コンデンサ。

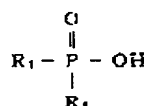
【請求項6】 電解液のアジピン酸またはその塩の含有率が5～23wt％である、請求項1記載のアルミ電解コンデンサ。

【請求項7】 溶媒中の水の含有率が35～100wt％である、請求項4記載のアルミ電解コンデンサ用電解液。

【請求項8】 電解液のアジピン酸またはその塩の含有率が5～23wt％である、請求項4記載のアルミ電解コンデンサ用電解液。

【請求項9】 水を主成分とする溶媒にアジピン酸またはその塩の少なくとも一種を溶解した電解液に、タンニンおよび／またはタンニンの分解生成物と、水溶液中でリン酸イオンを生成する化合物と、水溶液中でアルミニウムイオンを生成する化合物とを添加して、タンニンおよび／またはタンニンの分解生成物とアルミニウムとからなる水溶性の錯体にリン酸イオンが結合した錯合体を形成するアルミ電解コンデンサ用電解液の製造方法。

【化1】



(式中、 R_1 、 R_2 は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{R}_3$ 、 $-\text{OR}_4$ 、 $-\text{R}_5$ 、 R_6 は、アルキル基、アリール基、フェニル基、エーテル基)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明はアルミ電解コンデンサ及びそれに用いるアルミ電解コンデンサ用電解液とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アルミ電解コンデンサは一般的には以下のような構成を取っている。すなわち、帯状に形成された高純度のアルミニウム箔を化学的あるいは電気化学的にエッチングを行って拡面処理するとともに、拡面処理したアルミニウム箔をホウ酸アンモニウム水溶液等の化成液中にて化成処理することによりアルミニウム箔の表面に酸化皮膜層を形成させた陽極箔と、同じく高純度のアルミニウム箔を拡面処理した陰極箔をセパレータを介して巻回してコンデンサ素子が形成される。そしてこのコンデンサ素子には駆動用の電解液が含浸され、金属製の有底筒状の外装ケースに収納される。さらに外装ケースの開口端部は弾性ゴムよりなる封口体が収納され、さらに外装ケースの開口端部を絞り加工により封口を行い、アルミ電解コンデンサを構成する。

【0003】そして、小型、低圧用のアルミ電解コンデンサの、コンデンサ素子に含浸される電解液としては、従来より、エチレングリコールを主溶媒とし、アジピン酸、安息香酸などのアンモニウム塩を溶質とするもの、または、γ-ブチロラクトンを主溶媒とし、フタル酸、マレイン酸などの四級化環状アミノニウム塩を溶質とするもの等が知られている。

【0004】このようなアルミ電解コンデンサの用途として、スイッチング電線の出力平滑回路などの電子機器がある。このような用途においては、低インピーダンス特性が要求されるが、電子機器の小型化が進むにつれて、アルミ電解コンデンサへの、この要求がさらに高いものとなってきている。このような低インピーダンス品に対応できる比抵抗の低い電解液としては、四級化環状アミノニウム塩を用いたものがあるが、比抵抗は80Ωcm程度であり、この要求に対応するには十分でない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、電解液に水を多量に含有させて、電解液の比抵抗を60Ωcm以下に低減する試みがあるが、つぎのような問題を有している。すなわち、このようなアルミ電解コンデンサを放置すると、静電容量が減少し、漏れ電流特性が劣化し、さらには、安全弁の開弁にいたることがあるという問題点があり、このような負荷もしくは気負荷での長時間経過後の特性である放置特性は、アルミ電解コンデンサの信頼性に大きな影響を与えている。

【0006】そこで、長時間放置して劣化した電解コンデンサを分析したところ、電解液のpHが高くなっており、また、電極箔表面に溶質のアニオン成分が付着していることが分かった。このことから、電極箔表面のアルミニウムが溶質のアニオン成分と反応して電極箔に付着

(3)

特開2002-83743

3

し、さらに、アルミニウムが溶解して水酸化物等となり、一部は溶質のアニオン成分と反応し、この際に水素ガスが発生する。この反応がくり返されて、pHが上昇し、電極筒の劣化、開弁にいたることが明らかにになった。

【0007】ところで、リン酸がこのような電極筒の劣化の防止に効果があることはよく知られているが、十分なものではない。これは、このリン酸を添加しても、添加したリン酸は電解液中のアルミニウムと錯体を形成して電極筒に付着し、リン酸は電解液中から消失してしまうことによるものである。さらに、添加量が多過ぎると、漏れ電流が増大するという問題もある。ところが、リン酸イオンが消失する段階の適量残存している間は、アルミ電解コンデンサの特性は良好に保たれる。これらのことを明らかにしたことから、本発明にいたったもので、低インピーダンス特性を有し、かつ放置特性の良好なアルミ電解コンデンサ及びそれに用いるアルミ電解コンデンサ用電解液とその製造方法を提供することをその目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明のアルミ電解コンデンサは、タンニンおよび/またはタンニンの分解生成物とアルミニウムとからなる水溶性の錯体にリン酸イオンが結合した結合体を、水を主成分とする溶媒とアジピン酸またはその塩の少なくとも一種とともに、コンデンサ素子内に含有することを特徴とする。

【0009】そして、前記の結合体が、水を主成分とする溶媒にアジピン酸またはその塩の少なくとも一種を溶解し、タンニンおよび/またはタンニンの分解生成物と水溶液中でリン酸イオンを生成する化合物とを添加した電解液を、アルミニウムとからなる電極筒を巻回したコンデンサ素子に含浸して生成されることを特徴とする。

【0010】さらに、前記のアルミ電解コンデンサにおいて、水溶液中でリン酸イオンを生成する化合物が、一般式(化2)で示されるリン化合物又はこれらの塩もしくはこれらの錯合体又はこれらの錯合体の塩であることを特徴とする。

【0011】そして、本発明のアルミ電解コンデンサ用電解液は、水を主成分とする溶媒にアジピン酸またはその塩の少なくとも一種を溶解した電解液であって、タンニンおよび/またはタンニンの分解生成物とアルミニウムとからなる水溶性の錯体にリン酸イオンが結合した結合体を含有することを特徴とする。

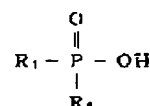
【0012】また、前記アルミ電解コンデンサとアルミ電解コンデンサ用電解液において、溶媒中の水の含有率が35～100wt%であることを特徴とする。

【0013】また、前記アルミ電解コンデンサとアルミ電解コンデンサ用電解液において、電解液中のアジピン酸またはその塩含有率が5～23wt%であることを特徴とする。

4

【0014】そして、本発明のアルミ電解コンデンサ用電解液の製造方法は、水を主成分とする溶媒にアジピン酸またはその塩の少なくとも一種を溶解した電解液に、タンニンおよび/またはタンニンの分解生成物と、水溶液中でリン酸イオンを生成する化合物と、水溶液中でアルミニウムイオンを生成する化合物とを添加して、タンニンおよび/またはタンニンの分解生成物とアルミニウムとからなる水溶性の錯体にリン酸イオンが結合した結合体を形成することを特徴とする。

【化2】



(式中、R₁、R₂は、-H、-OH、-R₃、-OR₃、R₃、R₄は、アルキル基、アリール基、フェニル基、エーテル基)

【0015】

【発明の実施の形態】本発明のアルミ電解コンデンサは、タンニンおよび/またはタンニンの分解生成物(以下、タンニン等)とアルミニウムとからなる水溶性の錯体にリン酸イオンが結合した結合体を、水を主成分とする溶媒とアジピン酸またはその塩の少なくとも一種とともに、コンデンサ素子内に含有している。そして、この水溶性結合体は、水を主成分とする溶媒にアジピン酸またはその塩の少なくとも一種を溶解し、タンニンおよび/またはタンニンの分解生成物と水溶液中でリン酸イオンを生成する化合物とを添加した電解液を、アルミニウムとからなる電極筒を巻回したコンデンサ素子に含浸して生成される。

【0016】そして、通常、アルミ電解コンデンサは製造後、ある程度の期間常温で保管され、その後電子機器に搭載されて使用されることになるが、本発明のアルミ電解コンデンサは、この製造直後から使用の期間、コンデンサ素子に含有されたリン酸イオンが結合した水溶性のアルミニウム錯体が、電解液中のリン酸イオンを適正量に保持する。

【0017】ここで、溶媒中の水の含有率は、35～100wt%であり、65wt%以下では低温特性が良好なので、好ましくは、35～65wt%である。

【0018】タンニンは加水分解性タンニンと縮合型タンニンに大別される。ここで、加水分解性タンニンは、酸、アルカリあるいは酵素によって加水分解され、ポリアルコールとフェノールカルボン酸を生成するタンニン群である。ポリアルコールとしてはD-グルコースが多く、フェノールカルボン酸としては没食子酸が多い。このような加水分解性タンニンの一部は、水溶液中でフェノールカルボン酸やこれらの縮合体が分離し、結果として、分離後の残余生成物であるポリアルコール

(4)

特開2002-83743

5

5

とフェノールカルボン酸やこれらの縮重合体からなる分解生成物を生成する。また、カリ溶融によってピロガロールを生ずるものは、ピロガロールタンニンと呼ばれる。これらの加水分解性タンニンの代表的なものは、五倍子から得られる五倍子タンニン、没食子から得られる没食子タンニンで、タンニン酸とも呼ばれる。

【0019】なお、タンニン等とともにアルミニウムと錯体を形成するキレート化剤を用いてもよい。このキレート化剤としては、以下のものが挙げられる。すなわち、クエン酸、酒石酸、グルコン酸、リンゴ酸、乳酸、グリコール酸、 α -ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシマロン酸、 α -メチルリンゴ酸、ジヒドロキシ酒石酸等の α -ヒドロキシカルボン酸類、 γ -グルテロニル酸、 β -アラビン酸、トリヒドロキシア安息香酸、ヒドロキシフタル酸、ジヒドロキシフタル酸、フェノールトリカルボン酸、アウリントリカルボン酸、エリオクロムシアニンR等の芳香族ヒドロキシカルボン酸類、スルホサリチル酸等のスルホカルボン酸類、ジシアニジアミド等のグアニジン類、ガラクトース、グルコース等の糖類、リグノスルホン酸塩等のリグニン類、そして、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ニトリロ三酢酸(NTA)、グリコールエーテルジアミン四酢酸(GEDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸(HEDTA)、トリエチレントトラミン六酢酸(TTHA)等のアミノポリカルボン酸類またはこれらの塩である。そして、これらの塩としては、アンモニウム塩、アルミニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等を用いることができる。

【0020】そして、水溶液中でリン酸イオンを生成する化合物(以下、リン酸生成性化合物)を添加する。このリン酸生成性化合物として、一般式(化2)で示されるリン化合物又はこれらの塩もしくはこれらの縮合体又はこれらの縮合体の塩を挙げることができる。

【0021】これらのリン酸生成性化合物としては、以下のものを挙げることができる。正リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、及びこれらの塩、これらの塩としては、アンモニウム塩、アルミニウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、カリウム塩である。正リン酸及びこの塩は、水溶液中で分解してリン酸イオンを生じる。また、亜リン酸、次亜リン酸、及びこれらの塩は、水溶液中で分解して、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオンを生じ、その後

に酸化してリン酸イオンとなる。

【0022】また、リン酸エチル、リン酸ジエチル、リン酸ブチル、リン酸ジブチル等のリン酸化合物、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸、フェニルホスホン酸等のホスホン酸化合物等が挙げられる。また、メチルホスフィン酸、ホスフィン酸ブチル等のホスフィン酸化合物が挙げられる。

【0023】さらに、以下のような、縮合リン酸又はこ

れらの塩をあげることができる。ピロリン酸、トリポリリン酸、テトラポリリン酸等の直鎖状の縮合リン酸、メタリン酸、ヘキサメタリン酸等の環状の縮合リン酸、又はこのような鎖状、環状の縮合リン酸が縮合したものである。そして、これらの縮合リン酸の塩として、アンモニウム塩、アルミニウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、カリウム塩等を用いることができる。

【0024】これらも、水溶液中でリン酸イオンを生ずるか、もしくは、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオンを生じ、その後酸化してリン酸イオンとなる、リン酸生成性化合物である。

【0025】なお、これらの中でも、容易にリン酸イオンを生ずる正リン酸またはその塩、縮合リン酸、またはリン酸化合物が好ましい。さらに、添加量に対して、比較的速やかに、多くのリン酸イオンを生ずる正リン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸等の直鎖状の縮合リン酸、またはその塩が好ましい。なお、これらの化合物以外でも、水溶液中でリン酸イオンを生ずる物質であれば、本発明の効果を奏することができる。

【0026】そして、溶媒としては、アジピン酸またはその塩の少なくとも一種を用いる。本発明の電解液が用いられる低圧、低インピーダンス用途の電解液では、従来より、ギ酸、グルタル酸、アジピン酸、安息香酸またはこれらの塩等が用いられてきたが、高電導度、高温安定性を得るためには、アジピン酸またはその塩が好適である。

【0027】アジピン酸の塩としては、アンモニウム塩、4級アンモニウム塩、またはアミン塩を用いることができる。第4級アンモニウム塩を構成する第4級アンモニウムとしてはテトラアルキルアンモニウム(テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、メチルトリエチルアンモニウム、ジメチルジエチルアンモニウム等)、ビリジウム(1-メチルビリジウム、1-エチルビリジウム、1, 3-ジエチルビリジウム等)が挙げられる。また、アミン塩を構成するアミンとしては、一級アミン(メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、モノエタノールアミン等)、二級アミン(ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、エチルメチルアミン、ジフェニルアミン、ジエタノールアミン等)、三級アミン(トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ノンデセン-7、トリエタノールアミン等)があげられる。

【0028】また、アジピン酸またはその塩の含有率は電解液中、5~23wt%であり、好ましくは、8~18wt%である。この範囲未満では、電導度が低下し、この範囲を越えると、溶解性が低下する。

【0029】そして、本発明の電解液の溶媒は水を主成分とする溶媒を用いるものであるが、水以外に、プロト

(5)

特開2002-83743

8

ン性極性溶媒、非プロトン性極性溶媒、及びこれらの混合物を用いることができる。プロトン性極性溶媒としては、一価アルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、シクロペンタノール、ベンジルアルコール、等）、多価アルコール及びオキシアルコール化合物類（エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、1, 3-ブタンジオール、メトキシプロピレングリコール等）などがあげられる。非プロトン性極性溶媒としては、アミド系（N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリックアミド等）、ラクトン類（γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン等）、環状アミド類（N-メチル-2-ピリドン等）、カーボネート類（エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等）、ニトリル類（アセトニトリル等）、オキシド類（ジメチルスルホキシド等）、2-イミダゾリジノン系〔1, 3-ジアルキル-2-イミダゾリジノン（1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジ(n-プロピル)-2-イミダゾリジノン等）、1, 3, 4-トリアルキル-2-イミダゾリジノン（1, 3, 4-トリメチル-2-イミダゾリジノン等）〕などが代表としてあげられる。

【0030】また、電解コンデンサの寿命特性を安定化する目的で、ニトロフェノール、ニトロ安息香酸、ニトロアセトフェノン、ニトロベンジルアルコール、2-（ニトロフェノキシ）エタノール、ニトロアニソール、ニトロフェネートル、ニトロトルエン、ジニトロベンゼン等の芳香族ニトロ化合物を添加することができる。

【0031】また、電解コンデンサの安全性向上を目的として、電解液の耐電圧向上を図ることができる非イオン性界面活性剤、多価アルコールと酸化エチレン及び／または酸化プロピレンを付加重合して得られるポリオキシアルキレン多価アルコールエーテル化合物、ポリビニルアルコールを添加することもできる。

【0032】また、本発明のアルミ電解コンデンサ用電解液に、調剤、多糖類（マンニット、ソルビット、ペンタエリスリトールなど）、醇酸と多価類との錯化合物、コロイダルシリカ等を添加することによって、さらに耐電圧の向上をはかることができる。

【0033】また、漏れ電流の低減の目的で、オキシカルボン酸化合物等を添加することができる。

【0034】以上の本発明の電解液を含有したアルミ電解コンデンサは、インピーダンスが低く、放置特性、すなわち、長期間にわたる負荷、無負荷試験後の特性が良好で、さらに、初期の静電容量も向上する。

【0035】以下、本発明について説明する。本発明のアルミ電解コンデンサは、タンニン等とアルミニウムと

からなる水溶性の錯体にリン酸イオンが結合した結合体（以下、水溶性結合体）を、水を主成分とする溶媒とアジピン酸またはその塩の少なくとも一種とともに、コンデンサ素子内に含有しているが、この水溶性結合体は、水を主成分とする溶媒にアジピン酸またはその塩の少なくとも一種を溶解し、タンニン等とリン酸生成性化合物を添加した電解液をコンデンサ素子に含浸して生成される。この電解液中では、加水分解性タンニンの場合、前述したように一部のタンニンからフェノールカルボン酸やこれらの縮重合体が分離し、結果として、分離後の残余生成物であるポリアルコールとフェノールカルボン酸やこれらの縮重合体からなる分解生成物を生成する。そして、コンデンサ素子中で、これらのタンニン等と、リン酸生成性化合物から生成されたリン酸イオンと、アルミニウム電極表面のアルミニウムの水和物や水酸化物から溶出したアルミニウムイオンとが反応して、水溶性結合体が生成される。そして、このように生成された水溶性結合体の大部分は電極箔に付着した状態で、コンデンサ素子中に含有されることになる。このことは、電解液中にアルミニウムが少量しか検出されないことから推測される。また、縮合型タンニンの場合は、アルカリ溶融等によって分解し、この分解生成物を用いることができる。したがって、加水分解型タンニンは上述のように水溶液中で分解するので、水溶性結合体を形成しやすく好適である。なお、この水溶性結合体はアルミニウムにタンニン等とリン酸イオンが配位したキレート錯体であると考えられる。

【0036】また、このように、本発明のアルミ電解コンデンサ用電解液においては、水を主成分とする溶媒にアジピン酸またはその塩の少なくとも一種を溶解した電解液に、タンニン等と、リン酸生成性化合物と、水溶液中でアルミニウムイオンを生成する化合物、すなわちアルミ電極箔表面に形成されたアルミニウムの水和物や水酸化物等とが添加された状態となって、水溶性結合体が形成される。

【0037】以上の本発明のアルミ電解コンデンサにおいては、電解液の比抵抗を低減することができるので、アルミ電解コンデンサのインピーダンスを低減することができる。さらに、水溶性結合体によって、電解液中のリン酸イオンを長時間にわたって適正量に保つことができる。すなわち、電解液中のリン酸イオンは電極箔から溶出するアルミニウムと反応して減少していくが、そうすると、水溶性結合体がリン酸イオンを放出して、電解液中のリン酸イオンを適正量に保つ作用をする。そして、この適正量のリン酸イオンはアルミニウムの溶解、またアルミニウムの水酸化物等の生成を抑制して、電極箔の劣化を抑制するので、アルミ電解コンデンサの放置特性が向上する。

【0038】すなわち、電解液にリン酸イオンを添加したのみでは、リン酸イオンはアルミニウムと反応して電

(6)

特開2002-83743

9

10

解液中から消失してしまうので、放置特性が劣化する。また、多量に添加した場合はさらに漏れ電流特性が劣化する。しかしながら、本発明のアルミ電解コンデンサにおいては、電解液中に過正量のリン酸イオンが長期間経過しても消失することなく存在して、良好な放置特性を維持することができ、漏れ電流特性も劣化することなく、良好である。

【0039】以下の実験はこれらのことを明らかにした。本発明のアルミ電解コンデンサを分解し、コンデンサ素子に含浸された電解液を洗浄、除去した。その後、このコンデンサ素子にリン酸イオンを含まない電解液を含浸して電解コンデンサを作成したところ、この電解コンデンサの放置特性は良好であった。そして、この電解コンデンサの電解液からは1〜30ppmのリン酸が検出され、アルミニウムはほとんど検出されなかった。すなわち、電極箔に付着した水溶性結合体が、リン酸イオンを含まない電解液中にリン酸イオンを放出し、その後も一定のリン酸イオンを長時間にわたって過正に保つことによって、コンデンサの放置特性を向上させたものである。また、このようにして作成した電解コンデンサについて、上記の操作を数度おこなっても、同じく、電解液からはリン酸イオンが検出され、電解コンデンサの放置特性は良好であった。なお、電解液中で生成されるアルミニウム錯体が水溶性でない、つまり難溶性または不溶性の場合は、本発明のような電解液中のリン酸イオンを過正量に保つ作用がないためと思われるが、本発明の効果を得ることはできない。

【0040】また、電解液中の一定量のリン酸イオンは電解コンデンサ作成時に電極箔と反応して消費されるので、電解液作成時に添加する量は0.002モル重量%以上必要であり、また、0.04モル重量%以上添加すると初期的な皮膜溶解が激しく、電解コンデンサの放置特性は低下する。したがって、0.002〜0.04モル重量%が好ましく、さらに好ましくは、0.003〜0.03モル重量%である。

【0041】そして、この電解液はpHが上昇せず、5〜7（水溶液として50倍に希釈して測定）に維持されていることが判明した。これは、電解液中に保持されたリン酸イオンによって、アルミニウムの溶解が抑制され、したがって、電解質のアニオン成分がアルミニウムと反応することが抑制されて、pHの上昇が抑制されているものと思われる。

【0042】さらに、本発明のアルミ電解コンデンサにおいては、タンニン等の酸化皮膜を溶解する作用によって、電解コンデンサの作成時に、陰極箔の自然酸化皮膜が溶解されることによるものと思われるが、初期の静電容量が向上する。

【0043】ここで、キレート剤として知られている、EDTA、NTA等を用いても、放置後にはリン酸濃度が検出下限以下になってしまい、アルミ電解コンデ

ンサの特性は劣化する。

【0044】また、これら以外のアルミニウムと錯体を形成する、例えばクエン酸等を用いた場合、高温付近の放置によって、コンデンサの開弁が発生し、電解液のpHが上昇する。これは、常温付近では、わずかに溶解したアルミニウムと電解質のアニオン成分が反応してpHが上昇すると、クエン酸の錯体形成能力が低下して、アルミニウムを放出する。そのため、放出されたアルミニウムと電解質のアニオン成分が反応してpHはさらに上昇し、pHが上昇するとアルミニウムの溶解は著しくなり、その結果、電極箔の劣化、開弁がおこるものと思われる。

【0045】以上のように、本発明の水を主体とする溶媒とアジピン酸またはその塩とタンニン酸等とリン酸生成性化合物の相乗作用により、従来にはないインピーダンスが低く、放置特性が良好なアルミ電解コンデンサを実現することができる。

【0046】また、本発明の電解液は溶媒としてγブチロラクトンを用いた従来の低インピーダンスアルミ電解コンデンサ用電解液より、封口ゴムを透過してのコンデンサ外部への透散が遅く、長寿命を得ることができる。さらに、高電圧使用などの規格外の使用によってコンデンサが故障した際にも、溶媒に水が多量に含まれているので発火が発生するなどの問題点がない。また、溶媒以外の成分は、アジピン酸またはその塩、タンニン酸等、リン酸生成性化合物であり、電解液を構成する成分は安全性も高い。このように、耐環境性も良好である。

【0047】

【実施例】次にこの発明について実施例を示し、詳細に説明する。コンデンサ素子は陽極箔と、陰極箔をセパレータを介して巻回して形成する。陽極箔は、純度99.9%のアルミニウム箔を酸性溶液中で化学的あるいは電気化学的にエッチングして片面処理した後、アジピン酸アンモニウムの水溶液中で化成処理を行い、その表面に陽極酸化皮膜層を形成したものを用いる。陰極箔として、純度99.9%のアルミニウム箔をエッチングして片面処理した箔を用いた。

【0048】上記のように構成したコンデンサ素子に、アルミ電解コンデンサの駆動用の電解液を含浸する。この電解液を含浸したコンデンサ素子を、有底筒状のアルミニウムよりなる外装ケースに収納し、外装ケースの開口端部に、ブチルゴム製の封口体を挿入し、さらに外装ケースの端部を絞り加工することによりアルミ電解コンデンサの封口を行う。

【0049】ここで用いる電解液の組成と、その比抵抗を（表1）に示す。組成は、部で示した。ここで用いたタンニンは加水分解性タンニンである。タンニン酸（CAS:1401-55-4）である。また、実施例10として、実施例4にさらにDTPAを0.5部添加した

(7)

特開2002-83743

11

12

組成となるように電解液に添加した。また、従来例として、 γ -ブチロラクトン75部、フタル酸エチルジメチルイミダゾリニウム25部の電解液を用いた。比抵抗は $81\Omega\text{cm}$ であった。

【0050】以上のように構成したアルミ電解コンデンサの高温寿命試験を行った。アルミ電解コンデンサの定格は、 $6.3\text{WV}-5600\mu\text{F}$ である。試験条件は、 105°C 、定格電圧負荷、無負荷、5000時間及び、 60°C 、無負荷、5000時間である。そして、試*

* 試験後のコンデンサを分解し、その電極箔を $\text{pH}7$ 以上の緩衝溶液に浸漬、加熱してリン酸イオンを抽出し、その濃度を測定した。なお、リン酸イオン濃度の測定下限は 1ppm である。それぞれの結果を(表2)～(表4)に示す。また、従来例の初期特性は、静電容量が $5540\mu\text{F}$ 、 $\tan\delta$ が 0.101 、漏れ電流が $13\mu\text{A}$ であった。

【0051】

【表1】

	水	EG	AAAd	TaA	EDTA	ClA	2PA	PA	FPA	比抵抗 (Ωcm)
実施例1	52(80)	34	14	0.5			0.5			27
実施例2	34(40)	52	14	0.5			1			68
実施例3	52(80)	34	10	0.5			1			33
実施例4	52(80)	34	14	0.5			1			28
実施例5	52(80)	24	18	0.5			1			28
実施例6	73(85)	18	14	0.5			1			18
実施例7	52(80)	34	14	0.5			2			30
実施例8	52(80)	34	14	0.5				1		28
実施例9	52(80)	84	14	0.5					1	28
比較例1	52(80)	24	14		1		1			28
比較例2	52(80)	34	14			1	1			29
比較例3	52(80)	34	14				0.005			28
比較例4	52(80)	34	14				1			27
比較例5	26(80)	60	14	-	-	-	-	-	-	40

(注) EG : エチレングリコール

AAAd : アジピン酸アンモニウム

TaA : タンニン酸

EDTA : エチレンジアミン四酢酸

ClA : クエン酸

2PA : リン酸水素二アンモニウム

40 PA : 正リン酸

FPA : ピロリン酸

【0052】

【表2】

(8)

特開2002-83743

13

14

	初期特性			105℃-5000時間負荷			
	Cap	$\tan \delta$	LC	ΔCap	$\tan \delta$	LC	リン酸
実施例 1	5470	0.060	9	-15	0.070	8	6
実施例 2	5600	0.060	8	-13	0.068	8	12
実施例 3	5670	0.068	11	-14	0.076	10	8
実施例 4	5880	0.061	11	-15	0.071	11	8
実施例 5	5000	0.081	10	-10	0.073	9	5
実施例 6	5670	0.060	8	-17	0.072	10	4
実施例 7	5700	0.064	14	-16	0.073	12	7
実施例 8	5670	0.062	12	-15	0.072	11	8
実施例 9	5670	0.062	12	-16	0.072	11	8
実施例 10	5720	0.063	10	-14	0.073	9	7
比較例 1	5700	0.062	10	開弁			<1
比較例 2	5790	0.084	18	-20	0.076	19	2
比較例 3	5600	0.050	12	開弁			<1
比較例 4	5600	0.081	25	開弁			<1
比較例 5	5600	0.108	14	開弁			<1

(注) Cap: 静電容量 (μF)、 $\tan \delta$: 誘電損失の正接、LC: 漏れ電流 (μA)、 ΔCap : 静電容量変化率 (%)

リン酸: リン酸イオン濃度 (ppm)
【0053】
【表3】

(9)

特開2002-83743

15

16

	初期特性			105℃-5000時間経過後			
	Cap	tanδ	LC	ΔCap	tanδ	LC	劣化率
実例1	5670	0.060	9	-16	0.072	21	5
実例2	5610	0.081	8	-14	0.090	23	11
実例3	5670	0.068	11	-15	0.077	30	8
実例4	5680	0.061	10	-16	0.073	33	7
実例5	5680	0.061	10	-16	0.073	35	5
実例6	5670	0.060	8	-17	0.075	38	4
実例7	5710	0.063	15	-18	0.075	40	7
実例8	5670	0.061	11	-16	0.073	53	5
実例9	5690	0.062	11	-17	0.073	55	6
実例10	5720	0.062	10	-16	0.072	30	7
比較例1	5710	0.060	15	開弁			<1
比較例2	5780	0.065	20	-22	0.080	92	2
比較例3	5600	0.061	13	開弁			<1
比較例4	5580	0.060	13	開弁			<1
比較例5	5600	0.109	14	開弁			<1

【0054】

【表4】

(10)

特開2002-83743

17

18

	初期特性			60℃・5000時間経過後			
	Cap	tand	LC	ΔCap	tand	LC	劣化率
実施例1	5680	0.060	10	-7	0.067	20	6
実施例2	5600	0.090	9	-8	0.093	18	12
実施例3	5670	0.068	10	-7	0.071	20	8
実施例4	5680	0.061	11	-8	0.067	21	8
実施例5	5690	0.061	10	-9	0.067	21	5
実施例6	5670	0.060	9	-9	0.069	27	5
実施例7	5700	0.063	15	-10	0.070	28	7
実施例8	5670	0.061	11	-8	0.068	23	6
実施例9	5680	0.061	12	-8	0.068	24	8
実施例10	5720	0.062	10	-7	0.068	21	7
比較例1	5710	0.063	15	開弁			<1
比較例2	5780	0.095	22	-7	0.094	40	3
比較例3	5600	0.060	14	開弁			<1
比較例4	5610	0.061	98	開弁			<1
比較例5	5600	0.100	12	開弁			<1

【0055】（表1）～（表4）ならびに従来例の特性から分かるように、実施例の比抵抗は18～68Ωcmと、従来例の81Ωcmよりはるかに低く、初期のtanδも0.060～0.081と、従来例の0.101より低い。また、静電容量は5600～5720μFと、従来例の5540μFより大きくなっている。

【0056】（表2）～（表4）から分かるように、リン酸生成性化合物としてリン酸水素二アンモニウム、正リン酸、ピロリン酸を1部添加した実施例4、8、9、実施例4にさらにDTPAO、5部添加した実施例10の105℃、60℃の放置特性は良好であった。また、リン酸水素二アンモニウムを0.5～2部（リン酸イオン濃度にして0.0037～0.015モル重量％）添加した実施例1、4、7においても、放置特性は良好である。そして、これらの抽出したリン酸イオン濃度は5～12ppmであり、電解液中のリン酸濃度を維持して

いることが推測される。また、初期の静電容量も高い。

【0057】また、溶媒中の水の含有率が40～85％である実施例2、4、6では、リン酸イオン濃度は4～12ppmであり、放置特性も良好である。さらに、アジピン酸アンモニウムの含有量が10～18部の実施例3～5でのリン酸イオン濃度は5～8ppmであり、放置特性も良好である。

【0058】これに比べて、リン酸のみを添加した比較例3、4は、それぞれ電解液に50ppm、10000ppmのリン酸水素二アンモニウムを添加したが、開弁にいたっており、さらに、リン酸イオンは検出されない。このことは電解液中のリン酸イオンが消失したことを示している。また、リン酸水素二アンモニウムを1部添加した比較例4の初期の漏れ電流は高い。

【0059】さらに、タンニン酸、リン酸水素二アンモニウムを添加しない比較例5においては、初期の比抵抗

(11)

特開2002-83743

19

20

は80、 $\tan \delta$ は0.108~0.109と、比抵抗、 $\tan \delta$ 共に、従来品のレベルとしては最も低いレベルにあるが開弁にいたっており、本発明によって、従来になく低 $\tan \delta$ 特性を有し、放置特性の良好なアルミ電解コンデンサを實現していることが分かる。

【0060】そして、キレート化剤であるEDTAを用いた比較例1は、105℃での放置後にはリン酸イオンは検出されず、開弁にいたっており、タンニン酸の効果に分かる。

【0061】さらに、アルミニウムと錳体を形成するクエン酸を用いた比較例2は、105℃の放置特性は良好であるが、60℃、5000時間後には $\tan \delta$ 、LCが上昇している。また、コンデンサの電解液の初期のpHは5.8であり、105℃、60℃の放置後のコンデンサの電解液のpHは、それぞれ、5.6、7.8であった。これは、60℃ではアルミニウムの水酸化物等とアジピン酸が反応して、アンモニウムが過剰となり、pHが上昇する。そうすると、クエン酸の錯体形成能力が低下し、クエン酸添加の効果が低下する。しかしながら、105℃放置においては、アンモニウムとアジピン酸が反応しても、アンモニウムがガス化するのでそれほどpHが上昇せず、クエン酸の錯体形成能力が維持され*

*て、効果維持されていることによるものと思われる。

なお、放置後の静電容量が上昇しているが、これはpHが上昇して、陽極箔の酸化皮膜が溶解したためにおこったものと思われる。

【0062】このことから、本発明の電解コンデンサにおいては、pHが高い状態でも水溶性結合物が存在して、リン酸イオン濃度を適正値に維持する作用を保っていることがわかる。

【0063】

10 【発明の効果】以上のように、本発明によれば、コンデンサ素子にタンニン等とアルミニウムとからなる水溶性の錯体にリン酸イオンが結合した結合物を、水を主成分とする溶媒とアジピン酸またはその塩の少なくとも一種を溶解した電解液とともに含有しているので、電解液の比抵抗を低減することによって低インピーダンス化を図ることができ、さらに、電解液中のリン酸イオンを適正値に長時間にわたって保つことができ、放置後の電極箔の劣化を抑制することによって、良好な放置特性と、初期の静電容量の向上を図ることができるアルミ電解コンデンサ及びそれに用いるアルミ電解コンデンサ用電解液とその製造方法を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 伊東 久高
東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1
日本ケミコン株式会社内

(72)発明者 辻 達紀
東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1
日本ケミコン株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.